



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 35 120 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 07 C 45/50**

②① Aktenzeichen: 100 35 120.4  
②② Anmeldetag: 19. 7. 2000  
④③ Offenlegungstag: 25. 1. 2001

DE 100 35 120 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:  
199 34 304. 7 21. 07. 1999

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦③ Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen in einem zweistufigen Reaktionssystem

⑤⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators in einem Reaktionssystem, das zwei Reaktionsstufen R 1 und R 2 umfasst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- in die Reaktionsstufe R 2 einen olefinhaltigen Zulauf, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und den Austrag aus der Stufe R 1 einspeist und teilweise katalytisch umsetzt,
- den Austrag aus der Reaktionsstufe R 2 in einer Trennstufe in eine katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1, eine produkthaltige Fraktion F2 und eine nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion F3 auf trennt,
- in die Reaktionsstufe R 1 teilweise oder vollständig die Fraktion F3 und gegebenenfalls teilweise oder vollständig die Fraktion F1 sowie Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff einspeist und katalytisch umsetzt,
- den Austrag aus der Reaktionsstufe R 1 in die Reaktionsstufe R 2 einspeist.

DE 100 35 120 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators in einem Reaktionssystem, das zwei Reaktionsstufen umfasst.

Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang oder sukzessive in einem getrennten Hydrierschritt mit Wasserstoff zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren ab. Als Katalysatoren werden dabei im Allgemeinen Verbindungen oder Komplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe, speziell Co-, Rh-, Ir-, Pd-, Pt- oder Ru-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die unmodifiziert oder z. B. mit amin- oder phosphinhaltigen Verbindungen modifiziert sein können.

Ein im Allgemeinen wichtiges Ziel großtechnischer Verfahren und somit auch der Hydroformylierung ist es, das notwendige Reaktorvolumen zu minimieren, um Investitions- und Betriebskosten zu senken. Dabei soll jedoch möglichst der technische Aufwand bei der Produktaufarbeitung nicht oder nicht wesentlich erhöht werden.

Es ist bekannt, Reaktoren in Form einer Kaskade einzusetzen, um bei gegebenem Reaktionsraum einen höheren Umsatz als in einem Einzelreaktor gleichen Volumens zu erzielen. Dabei können im Allgemeinen sowohl Reaktoren mit gleicher als auch mit verschiedener Vermischungscharakteristik kaskadiert werden. Eine Übersicht bezüglich Reaktoren und reaktionstechnischer Optimierung findet sich z. B. in Baerns et al., Chemische Reaktionstechnik, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1987, Kapitel 10, S. 372-415. Weiterhin können auch mehrere, bereits kaskadierte oder anders geschaltete Reaktoren als Komponente in einer Reaktorkaskade eingesetzt werden. Ein charakteristisches Merkmal üblicher Reaktorkaskaden ist, dass die Edukteingangskonzentration im (n + 1). Reaktor der Kaskade geringer ist als die Edukteingangskonzentration im n. Reaktor der Kaskade. Werden die Reaktoren einer solchen Kaskade bei gleichen Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck und Verweilzeit betrieben, so ist bei einer Reaktionsordnung > 0 bezüglich Olefin die spezifische Produktleistung, d. h. beispielsweise bei einer Hydroformylierung, die umgesetzte Olefinmenge pro Zeiteinheit und Volumen des Reaktionsraumes, im (n + 1). Reaktor geringer ist als im n. Reaktor. Somit wird häufig der in der Reaktorkaskade zur Verfügung stehende Reaktionsraum nicht effektiv genutzt.

Vielfach werden zur Hydroformylierung technisch zugängliche Olefingemische, z. B. aus der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken, dem Shell Higher Olefin Process (SHOP), der Ziegler-Synthese, Fischer-Tropsch-Synthese, Paraffindehydrierung, Wachsacken, Chlorierung/Dehydrochlorierung etc., eingesetzt. Diese Olefine können z. B. Isomerenmische mit unterschiedlicher Reaktivität gegenüber einer Hydroformylierung enthalten. Dazu zählen zum einen Oligomere niederer Olefine, wie von Propen, Butenen, Pentenen, Hexenen etc. Dazu zählen auch isomere Olefingemische, die durch Oligomerisierung von Propenen, Butenen etc. hergestellt werden können, wie Di-, Tri- und Tetrapropen und -buten. Oligomerisate von n-Butenen sind z. B. nach dem Octol®-Prozess von Hüls und dem Dimersol®-Verfahren von IFP großtechnisch erhältlich. Werden solche Olefingemische, die z. B. Olefine mit einer unterschiedlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen und/oder verschiedene Isomere eines Olefins mit unterschiedlicher Reaktivität enthalten, einer Hydroformylierung in einer üblichen Reaktorkaskade unterzogen, so werden vorzugsweise die leicht hydroformylierbaren Olefine im ersten Reaktor bzw. in den ersten Reaktoren der Kaskade hydroformyliert, während die schwerer hydroformylierbaren Olefine sich im Reaktionsaustrag der vorderen Reaktoren anreichern. Werden die nachgeschalteten Reaktoren der Kaskade bei im Wesentlichen gleichen Reaktionsbedingungen betrieben wie der erste Reaktor, so bleibt der Olefinumsatz entweder unvollständig oder es wird zur Erzielung eines im Wesentlichen vollständigen Umsatzes ein hoher Gesamtreaktionsraum benötigt. Beides führt zu wirtschaftlichen Nachteilen, da einerseits die Kosten für die eingesetzten Olefingemische ein wesentlicher Faktor der Einsatzstoffkosten des Hydroformylierungsverfahrens sind, andererseits ein erhöhtes Reaktorvolumen, wie zuvor ausgeführt, mit höheren Investitions- bzw. Betriebskosten verbunden ist.

Wird zur Erzielung eines möglichst hohen Olefinumsatzes der produktthaltige Reaktionsaustrag aus dem ersten Reaktor durch mehrere weitere Reaktoren geführt und/oder werden die nachgeschalteten Reaktoren bei drastischeren Reaktionsbedingungen, z. B. höherem Druck und/oder höheren Temperaturen, betrieben als der erste Reaktor, so kommt es häufig zu unerwünschten Nebenreaktionen der bereits gebildeten Hydroformylierungsprodukte, wie z. B. Aldolkondensation, Acetalbildung, Tischtschenkoreaktionen etc. Dies hat zum einen häufig die Bildung hochsiedender Nebenprodukte zur Folge und führt im Allgemeinen zu einer Verringerung der Ausbeute.

Die hochsiedenden Nebenprodukte reichern sich bei thermischer Abtrennung des Katalysators von den Hydroformylierungsprodukten im Sumpf der Destillation an und müssen durch technisch aufwendige Maßnahmen aus dem katalysatorhaltigen Rücklaufstrom entfernt werden. Ohne diese Entfernung würde sich die Konzentration des aktiven Katalysators verringern bzw. die Menge des benötigten rückgeführten Katalysatorstroms erhöhen.

Die GB-A-1 387 657 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, wobei das eingesetzte Olefin in einer ersten Reaktionszone teilumgesetzt wird, Produkte und nichtumgesetztes Olefin als Gasstrom ausgeschleust werden, die Produkte abgetrennt und das nichtumgesetzte Olefin teilweise in den ersten Reaktor zurückgeführt und teilweise in einer zweiten Reaktionszone einer erneuten Hydroformylierung unterzogen wird. Eine Rückführung nichtumgesetzter Produkte aus der zweiten Reaktionszone unterbleibt.

Die US 3,518,319 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung unverzweigter Alkohole in einer zweistufigen Reaktorkaskade, wobei der gesamte Austrag des ersten Reaktors in den zweiten Reaktor eingespeist wird und ein Teil des aus dem Austrag des zweiten Reaktors isolierten Aldehyds in den ersten Reaktor zurückgeführt wird.

Die US 3,868,422 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren in einer Reaktorkaskade, bei der das Synthesegas im Gegenstrom geführt wird.

Die EP-A-0 805 138 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung in zwei Reaktionsstufen, wobei das olefinhaltige Abgas der ersten Reaktionsstufe in einer zweiten Reaktionsstufe bei höheren Drücken als in der ersten Stufe umgesetzt wird.

Die US 4,593,127 beschreibt ein zweistufiges Hydroformylierungsverfahren, bei dem jede Stufe mehrere Reaktoren umfassen kann und in jeder der beiden Stufen ein Gas- oder Flüssigkeitsstrom recycelt wird. Eine Rückführung von nichtumgesetztem Olefin oder wiedergewonnenem Katalysator aus der zweiten in die erste Stufe erfolgt nicht.

Die WO-A 94/29018 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren in einer Rohrreaktorkaskade, bei dem Synthesegas und/oder Olefin nicht nur in den ersten, sondern auch in den zweiten Reaktor eingespeist werden können. Eine Rückführung von nichtumgesetztem Olefin aus dem zweiten oder einem nachfolgenden Reaktor in den ersten Reaktor erfolgt dabei nicht.

Die DE-A-44 08 950 und die EP-A-0 695 734 beschreiben Hydroformylierungsverfahren, die eine Vorcarbonylierungsstufe, eine Hydroformylierungsstufe und zwei Extraktionsstufen umfassen. Dabei wird ein homogen im Reaktionsmedium gelöster Rhodium-Katalysator eingesetzt, der zur Wiedergewinnung aus dem Hydroformylierungsaustrag mit einer wässrigen Lösung eines Komplexbildners extrahiert und anschließend der Vorcarbonylierungsstufe zugeführt wird. Eine Zurückführung von nichtumgesetztem Olefin in die Vorcarbonylierungsstufe wird nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Hydroformylierungsverfahren zur Verfügung zu stellen, das den Reaktionsraum eines Reaktionssystems möglichst effektiv nutzt, d. h. einen guten Olefinumsatz bei einem möglichst geringen Reaktorgesamt volumen erlaubt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Hydroformylierungsverfahren gelöst wird, bei dem man das zu hydroformylierende Olefin in die zweite Reaktionsstufe eines Reaktionssystems einspeist und bis zu einem Teilumsatz hydroformyliert, den Austrag aus dieser Reaktionsstufe auftrennt, das nichtumgesetzte Olefin in die erste Reaktionsstufe des Reaktionssystems einspeist, dort nochmals katalytisch hydroformyliert und den Austrag aus der Reaktionsstufe  $R_1$  in die Reaktionsstufe  $R_2$  einspeist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators in einem Reaktionssystem, das zwei Reaktionsstufen  $R_1$  und  $R_2$  umfasst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- in die Reaktionsstufe  $R_2$  einen olefinhaltigen Zulauf, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und den Austrag aus der Stufe  $R_1$  einspeist und teilweise katalytisch umsetzt,
- den Austrag aus der Reaktionsstufe  $R_2$  in einer Trennstufe in eine katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1, eine produkthaltige Fraktion F2 und eine nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion F3 auftrennt,
- in die Reaktionsstufe  $R_1$  teilweise oder vollständig die Fraktion F3 und gegebenenfalls teilweise oder vollständig die Fraktion F1 sowie Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff einspeist und katalytisch umsetzt,
- den Austrag aus der Reaktionsstufe  $R_1$  in die Reaktionsstufe  $R_2$  einspeist.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Reaktionssystem weist 2 Reaktionsstufen  $R_1$  und  $R_2$  auf, die jeweils einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reaktoren umfassen können. Dabei können sowohl die Reaktoren jeder einzelnen Stufe als auch die verschiedenen Stufen der Kaskade bildenden Reaktoren jeweils gleiche oder verschiedene Vermischungscharakteristiken aufweisen. Die einzelnen Reaktoren der beiden Stufen können gewünschtenfalls durch Einbauten ein- oder mehrfach unterteilt sein. Bilden zwei oder mehrere Reaktoren eine einzelne Stufe des Reaktionssystems, so können diese untereinander beliebig verschaltet sein, z. B. parallel oder in Reihe. Geeignete Reaktorschaltungen jeder Stufe sind z. B. in Dialer, Löwe, Monographie aus Winnacker, Küchler, Chemische Technologie, Band 7, 3. Auflage 1975, Kapitel 4, beschrieben. Im einfachsten Fall wird eine Reaktionsstufe von einem einzelnen Reaktor gebildet.

Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktionsapparaturen für die Hydroformylierung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen die allgemein üblichen Reaktoren für Gas/flüssig-Reaktionen, wie z. B. Rohrreaktoren, Rührkessel, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulen etc., die gegebenenfalls durch Einbauten nochmals unterteilt sein können.

Erfindungsgemäß erfolgt die Einspeisung des zu hydroformylierenden Olefins in die zweite Stufe des Reaktionssystems, d. h. dem zur Einspeisung des Olefins eingesetzten Reaktor ist immer mindestens ein Hydroformylierungsreaktor vorgeschaltet, dessen Austrag ebenfalls in den zur Olefineinspeisung eingesetzten Reaktor eingespeist wird.

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Dabei können gewünschtenfalls in den zur Hydroformylierung eingesetzten Reaktoren der Kaskade gleiche oder verschiedene Molverhältnisse von CO zu  $H_2$  eingestellt werden. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 1 : 15 bis 15 : 1, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt in den Reaktionsstufen  $R_1$  und  $R_2$  im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 190°C, insbesondere etwa 90 bis 190°C. Gewünschtenfalls kann in der ersten Reaktionsstufe eine höhere Temperatur als in der zweiten Reaktionsstufe eingestellt werden, z. B. um einen möglichst vollständigen Umsatz an gegebenenfalls schwerer hydroformylierbaren Olefinen zu erzielen. Umfasst eine Reaktionsstufe mehr als einen Reaktor, so können diese ebenfalls gleiche oder verschiedene Temperaturen aufweisen. Die Reaktion wird in den Reaktionsstufen  $R_1$  und  $R_2$  vorzugsweise bei einem Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 400 bar, durchgeführt. Der Reaktionsdruck kann in den zur Hydroformylierung eingesetzten Reaktoren in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators variiert werden. So erlauben die im Folgenden näher beschriebenen Hydroformylierungskatalysatoren zum Teil eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

Das Reaktorvolumen und/oder die Verweilzeit der Reaktionsstufe  $R_2$  werden so gewählt, dass im Allgemeinen mindestens etwa die Hälfte des frisch eingespeisten Olefins umgesetzt wird. Im Allgemeinen beträgt der auf die Olefinmenge des olefinhaltigen Zulaufs bezogene Umsatz in der Reaktionsstufe  $R_2$  somit mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%.

Die Gesamtolefinmenge in der zur Olefineinspeisung eingesetzten Reaktionsstufe  $R_2$  setzt sich zusammen aus frisch eingespeister Olefinmenge und der mit dem Reaktionsaustrag der vorgeschalteten Reaktionsstufe  $R_1$  zugeführten Olefinmenge. Die Reaktionsstufe  $R_2$  weist somit einen hohen Olefinzustrom auf, so dass sich in dieser Stufe eine hohe spezifi-

sche Produktleistung (umgesetzte Olefinmenge pro Zeit- und Volumeneinheit) erzielen lässt.

Der Austrag der Reaktionsstufe  $R_2$  wird einer Trennstufe zur Gewinnung einer katalysatorhaltigen flüssigen Fraktion F1, einer produkthaltigen Fraktion F2 und einer nicht umgesetztes Olefin enthaltenden Fraktion F3 zugeführt. Dabei kann neben den Fraktionen F1 bis F3 gegebenenfalls noch wenigstens eine weitere Fraktion abgetrennt werden, die z. B. synthese-gashaltige Abgase, Inerte etc. und Gemische davon aufweisen kann. Geeignete Vorrichtungen zur Ausbildung der Trennstufe sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Apparaturen. Dazu zählen z. B. Abscheider zur Abtrennung gasförmiger und/oder flüchtiger Stoffe von flüssigen, Trennvorrichtungen zur Abtrennung flüchtiger Verbindungen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Sprühkolonnen, die gewünschtenfalls mit rotierenden Einbauten ausgerüstet sein können, z. B. Drehbandkolonnen, Füllkörpersäulen mit Schüttfüllungen oder Kolonneneinbauten, Rieselkolonnen, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer, Sambah-Verdampfer etc. und Kombinationen davon. Dazu zählen weiterhin Vorrichtungen zur Trennung nicht mischbarer flüssiger Phasen, wie Dekanter und Phasentrenngefäße.

Nach einer geeigneten Ausführungsform wird der Austrag der Reaktionsstufe  $R_2$  zunächst in einem Abscheider einer Gasflüssig-Trennung unterzogen. Der dabei gewonnene Gasstrom enthält im Allgemeinen nicht umgesetztes Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie gegebenenfalls zusätzlich Inertgase, wie Stickstoff, und/oder gesättigte, leichtflüchtige, nicht der Hydroformylierung zugängliche Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methan, und gegebenenfalls geringe Anteile mitgerissener Edukte und/oder Produkte.

Die gasförmigen Produkte können, gegebenenfalls nach weiterer Auftrennung und/oder nach Beimischung von Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff, ganz oder teilweise in eine der beiden Hydroformylierungsreaktionsstufen  $R_1$  oder  $R_2$ , oder in beide zurückgeführt werden. Gewünschtenfalls können die gasförmigen Produkte auch ganz oder teilweise ausgeschleust werden.

Der nach Abtrennung der gasförmigen Produkte erhaltene Reaktionsaustrag kann in einer der zuvor genannten Apparaturen oder in einer Kombination von mehreren dieser Apparaturen in die Fraktionen F1 bis F3 aufgetrennt werden. Eine zur Durchführung dieser Trennung geeignete Kombination von Apparaturen umfasst z. B. mindestens eine Phasentrennvorrichtung oder einen Verdampfer und/oder mindestens eine Destillationskolonne.

Vorzugsweise wird die Trennstufe so ausgelegt, dass die thermische Belastung der Hydroformylierungsprodukte möglichst gering ist, um unerwünschte Nebenreaktionen und insbesondere die Bildung hochsiedender Nebenprodukte zu vermeiden. Im Allgemeinen wird die katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1 nach einer Abtrennung durch Phasentrennung oder als Rückstand (Sumpf) einer Verdampfung und/oder einer Destillation erhalten. Die katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1 enthält u. U. inerte Lösungsmittel, wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole etc. Die Fraktion F1 kann auch hochsiedende Nebenprodukte als Lösungsmittel enthalten. Gegebenenfalls kann die Fraktion F1 auch einen kleineren Anteil an nicht abgetrennten Hydroformylierungsprodukten enthalten.

Die Auftrennung in die produkthaltige Fraktion F2 und die nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion F3 erfolgt bevorzugt durch fraktionierte Destillation unter Einsatz wenigstens einer der zuvor genannten Trennapparaturen. Geeignet ist auch eine Auftrennung durch ein anderes der zuvor genannten Trennverfahren, z. B. durch Extraktion.

Bei der Auftrennung der Fraktionen F2 und F3 wird eine möglichst gute Trennleistung bei möglichst geringer thermischer Belastung der bei der Hydroformylierung gebildeten Aldehyde und/oder Alkohole angestrebt. Dabei ist ein geringer Anteil an Hydroformylierungsprodukten in der olefinhaltigen Fraktion F3, die in den Hydroformylierungsprozess zurückgeführt wird, im Allgemeinen unkritisch. Vorzugsweise enthält die bei der Auftrennung erhaltene produkthaltige Fraktion F2 höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1 Gew.-% nichtumgesetztes Olefin. Gegebenenfalls kann die Fraktion F2 auch einen Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten, die z. B. bei der u. U. als Nebenreaktion der Hydroformylierung auftretenden Olefinhydrierung entstehen können. Vorzugsweise enthält die olefinhaltige Fraktion F3 höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-% Hydroformylierungsprodukte. Auf diese Weise lässt sich die Trennstufe einfach und günstig auslegen, so dass die thermische Belastung der Hydroformylierungsprodukte gering gehalten wird, ohne größere Olefinmengen zu verlieren.

Die katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1 kann vor ihrer Rückführung in den Hydroformylierungsprozess einem oder mehreren Aufarbeitungsschritten unterzogen werden. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Hydroformylierungsprodukten, d. h. Aldehyden und/oder Alkoholen, in der rückgeführten Fraktion F1 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-%. Da ein höherer Anteil an Aldehyden und/oder Alkoholen in der rückgeführten Fraktion F1 unter Umständen zu einer erhöhten Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten führen kann, kann die Fraktion F1 vor ihrer Einspeisung in die Reaktionsstufe  $R_1$  gewünschtenfalls einem Reinigungsschritt zur Abtrennung der Hydroformylierungsprodukte, wie z. B. einer Destillation, unterzogen werden.

Die Fraktion F1 kann weiterhin einem Reinigungsschritt zur teilweisen oder vollständigen Entfernung hochsiedender Nebenprodukte unterzogen werden. Dies kann sowohl mit als auch unabhängig von der zuvor beschriebenen Abtrennung von Hydroformylierungsprodukten erfolgen. Zu diesem Zweck kann z. B. ein Teil oder die vollständige Fraktion F1 diskontinuierlich oder kontinuierlich aus dem Hydroformylierungsprozess ausgeschleust und aufgearbeitet werden. Vorzugsweise wird zur Vermeidung einer Anreicherung von Hochsiedern im Katalysatorkreislauf jeweils ein Teilstrom der Fraktion F1 diskontinuierlich oder kontinuierlich ausgeschleust und aufgearbeitet. Ein geeignetes Verfahren zur Reinigung der Fraktion F1 ist z. B. die Membranfiltration. Dabei wird das Membranomaterial und/oder der eingesetzte Hydroformylierungskatalysator bzw. die eingesetzte Kombination aus Katalysator und Kokatalysator so gewählt, dass entweder die Katalysatorkomponente oder die Hochsiederkomponente die Membran vorzugsweise permeiert, so dass eine katalysatorreiche und eine katalysatorarme Fraktion resultiert. Die katalysatorreiche Fraktion F1 kann dann in den Hydroformylierungsprozess rückgeführt werden.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Reinigung der katalysatorhaltigen Fraktion F1 ist die Isolierung des Katalysators, z. B. durch Ausfällung eines Katalysator/Kokatalysator-Komplexes, z. B. durch Änderung der Polarität der katalysatorhaltigen Fraktion F1 durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels. Der ausgefällte Katalysator kann nach üblichen Verfahren abgetrennt und gegebenenfalls nach weiterer Reinigung in den Hydroformylierungsprozess rückgeführt

werden.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Reinigung der katalysatorhaltigen Fraktion F1 besteht in der Einspeisung von Wasserdampf zur teilweisen oder vollständigen Entfernung der hochsiedenden Nebenprodukte. Diese Wasserdampfbehandlung kann gegebenenfalls mit einer Auftrennung der Hochsieder in einer Destillationskolonne oder einem Verdampfer kombiniert werden.

Die katalysatorhaltige Fraktion F1 wird, gegebenenfalls nach einer Aufarbeitung wie zuvor beschrieben, teilweise oder vollständig in die Reaktionsstufe R1 der Kaskade eingespeist und somit in den Hydroformylierungsprozess zurückgeführt. Wenn die erste Reaktionsstufe mehr als einen Reaktor umfasst, so kann die Fraktion F1 sowohl vollständig in den ersten Reaktor dieser Stufe als auch teilweise in den ersten Reaktor und teilweise in weitere Reaktionen dieser Stufe eingespeist werden.

Vorzugsweise werden in die Reaktionsstufe R1 1 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 99 Gew.-% der katalysatorhaltigen Fraktion F1 eingespeist.

Nach einer geeigneten Ausführungsform wird die katalysatorhaltige Fraktion F1 nur teilweise in die Reaktionsstufe R1 eingespeist. Somit kann eine unter Umständen unerwünschte Katalysatorakkumulation in der ersten Reaktionsstufe vermieden werden.

Die produkthaltige Fraktion F2 kann gewünschtenfalls einer weiteren Auf- bzw. Weiterverarbeitung nach bekannten Verfahren, wie der Hydrierung der Aldehyde zu Alkoholen, der Oxidation zu Carbonsäuren, der Aldolkondensation etc. zugeführt werden.

Die nach der Auftrennung des Austrages aus der Reaktionsstufe R2 in der Trennstufe erhaltene Fraktion F3 enthält den wesentlichen Anteil der Olefine, die in der Reaktionsstufe R2 nicht umgesetzt wurden. Durch Einspeisung der Fraktion F3 in die erste Reaktionsstufe durchlaufen diese Olefine die komplette Reaktorkaskade einschließlich der zur Einspeisung des Frischolefins eingesetzten Reaktionsstufe R2. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn zur Hydroformylierung ein Olefingemisch eingesetzt wird, das wenigstens ein leichter und wenigstens ein schwerer hydroformylierbares Olefin umfasst. Die leichter hydroformylierbaren Olefine können in der Reaktionsstufe R2 unter ausreichend milden Bedingungen hydroformyliert und deren Oxoprodukte anschließend in der Trennstufe isoliert werden. Da sie nicht die komplette Kaskade durchlaufen, wie bei nach dem Stand der Technik üblichen Hydroformylierungsverfahren, werden Nebenreaktionen der gebildeten Hydroformylierungsprodukte, wie z. B. Aldolkondensation und Tishchenkoraktion, vermindert. Die schwerer hydroformylierbaren Olefine können in der ersten Stufe der Kaskade nochmals einer Hydroformylierung unter gegebenenfalls drastischeren Reaktionsbedingungen als in der zweiten Stufe der Kaskade unterzogen werden.

Die nach der Auftrennung des Austrages aus der Reaktionsstufe R2 in der Trennstufe erhaltene Fraktion F3 kann zusätzlich zu den nichtumgesetzten Olefinen gegebenenfalls noch weitere Verbindungen aufweisen, die gewünschtenfalls vor der Einspeisung in die Reaktionsstufe R1 abgetrennt werden können. Dazu zählen z. B. unter den Reaktionsbedingungen inerte Komponenten, wie Paraffine, die als Nebenprodukte der Hydroformylierung durch Hydrierung eines Teils der Olefine anfallen. Sofern die Abtrennung dieser Komponenten nicht bereits in einem Gasabscheider der Trennstufe erfolgt ist oder diese Abtrennung unvollständig war, kann die Fraktion F3 entweder zum Teil aus dem Hydroformylierungsprozess ausgeschleust oder vor ihrer Einspeisung in die Reaktionsstufe R1 einer Aufarbeitung unterzogen werden. Der ausgeschleuste Anteil der Fraktion F3 beträgt im Allgemeinen etwa 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-%, der aus der Trennstufe ausgetretenen Fraktion F3.

Geeignete Verfahren zur Abtrennung von Inerten, wie Paraffinen, sind z. B. destillative Verfahren und Membrantrennverfahren. Gewünschtenfalls können die abgetrennten Paraffine durch geeignete Verfahren, wie z. B. Chlorierung/Dehydrochlorierung, katalytische Dehydrierung etc., zu Olefinen umgesetzt und erneut in den Hydroformylierungsprozess eingespeist werden.

Vorzugsweise liegt das Gewichtsmengenverhältnis von der in die Reaktionsstufe R1 eingespeisten Fraktion F3 zu der eingespeisten Fraktion F1 in einem Bereich von etwa 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 5.

Die Reaktionsbedingungen, wie z. B. die Verweilzeit, die Temperatur und der Druck, können in den einzelnen Stufen und Reaktoren der Kaskade gleich oder unterschiedlich sein.

Vorzugsweise sind die Hydroformylierungsbedingungen in der ersten Reaktionsstufe der Kaskade drastischer als in der zur Einspeisung des Olefins eingesetzten Reaktionsstufe R2. Im Allgemeinen weist dann einer oder weisen mehrere der Parameter, die ausgewählt sind unter Katalysatorkonzentration, Verweilzeit, Temperatur und Druck, höhere Werte auf als der/die entsprechende(n) Parameter in der Reaktionsstufe R2. Die erforderlichen Werte richten sich nach dem zu hydroformylierenden Olefin und dem gewählten Katalysator. Sie lassen sich vom Fachmann in einfacher Weise ermitteln.

Besitzt wenigstens eine der beiden Stufen R1 und/oder R2 der Reaktorkaskade mehr als einen Reaktor, so können die Reaktionsbedingungen in den Reaktoren der Stufe gleich oder verschieden sein. Dabei kann z. B. ein einzelner, mehrere oder alle der zuvor genannten Reaktionsparameter einen Gradienten vom Wert des ersten Reaktors zum Wert des x-ten Reaktors einer Stufe ausbilden.

Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Masse des Hydroformylierungskatalysators pro Masse Reaktorfüllung von Reaktionsstufe R2 zu Reaktionsstufe R1, d. h. der Quotient

$$\left( \frac{M_{\text{Kat in R2}}/M_{\text{Füllung in R2}}}{M_{\text{Kat in R1}}/M_{\text{Füllung in R1}}} \right),$$

in einem Bereich von etwa 1 : 1 bis 1 : 10.

Vorzugsweise beträgt die Verweilzeit in der Reaktionsstufe R1 das 1- bis 10-fache, insbesondere das 1- bis 5-fache, der Verweilzeit in der Reaktionsstufe R2.

Vorzugsweise ist die Temperatur in der Reaktionsstufe R1 gleich hoch oder höher als die Temperatur in der Reaktionsstufe R2. Insbesondere ist die Temperatur in der Reaktionsstufe R1 um 10 bis 100°C höher als in der Reaktionsstufe R2.

Vorzugsweise ist der Druck in der Reaktionsstufe R1 gleich hoch oder höher als der Druck in der Reaktionsstufe R2.

Insbesondere ist der Druck in der Reaktionsstufe  $R_1$  um 5 bis 300 bar höher als der Druck in der Reaktionsstufe  $R_2$ .

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren eine zweistufige Reaktorkaskade eingesetzt.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 1 dargestellt und wird im Folgenden erläutert. Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung von zwei Reaktoren. An sich selbstverständliche Anlagendetails, die zur Veranschaulichung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht erforderlich sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in die Figur aufgenommen. Die in der Figur dargestellte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst eine zweistufige Hydroformylierung und eine Trennstufe aus einem Gasabscheider und einer Destillationskolonne. Anstelle dieser Apparaturen der Trennstufe können auch andere der zuvor erwähnten Apparaturen eingesetzt werden.

Gemäß der Fig. 1 wird in den Reaktor 2 ein olefinhaltiger Zulauf, enthaltend das zu hydroformylierende Olefin oder Olefingemisch, sowie Kohlenmonoxid, Wasserstoff und der Austrag aus dem Reaktor 1 eingespeist und dort bis zu einem Teilumsatz hydroformyliert. Der Austrag aus dem Reaktor 2 wird in eine Trennstufe, umfassend einen Gasabscheider 3 und eine Destillationskolonne 4 geführt. Der in dem Gasabscheider 3 abgetrennte Gasstrom, der im Wesentlichen nichtumgesetztes Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff sowie gegebenenfalls Inertgase und gesättigte Kohlenwasserstoffe aufweist, kann, gegebenenfalls nach Abtrennung der Inertgase und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffe (nicht dargestellt), ganz oder teilweise in die Reaktion zurückgeführt oder ausgeschleust werden. Der flüssige Austrag aus dem Gasabscheider 3 wird in der Destillationskolonne 4 in eine katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1, eine produktthaltige Fraktion F2 und eine nichtumgesetztes Olefin und gegebenenfalls Inerte enthaltende Fraktion F3 aufgetrennt. Die katalysatorhaltige Fraktion F1 wird, gegebenenfalls nach Abtrennung und Ausschleusung eines Teils der enthaltenen hochsiedenden Nebenprodukte, in den Reaktor 1 sowie gegebenenfalls zum Teil in den Reaktor 2 eingespeist. Die produktthaltige Fraktion F2 wird, gegebenenfalls zur sofortigen Weiterverarbeitung, aus dem Hydroformylierungsprozess ausgeschleust. Die nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion F3 wird, gegebenenfalls nach Abtrennung und Aufarbeitung (nicht dargestellt) bzw. Ausschleusung eines Teils der enthaltenen nichthydroformylierbaren Verbindungen, in den Reaktor 1 eingespeist. Der Austrag aus dem Reaktor 1 wird vollständig in den Reaktor 2 eingespeist. Auf gleichem Wege kann auch die Erstbefüllung der Reaktoren mit Katalysator erfolgen.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, die ausgewählt sind unter  $\alpha$ -Olefinen, internen geradkettigen und verzweigten Olefinen (Olefinen, bei denen sich die Doppelbindung nicht in  $\alpha$ -Position befindet), Cycloolefinen, funktionalisierten Olefinen, Di- und Polyenen und Gemischen davon. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Olefine mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

Geeignete  $\alpha$ -Olefine sind z. B. Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

Geeignete geradkettige interne Olefine sind vorzugsweise  $C_4$ - bis  $C_{20}$ -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc.

Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise  $C_4$ - bis  $C_{20}$ -Olefine, wie Isobuten, 2-Methyl-2-buten, 2-Methyl-2-penten, 3-Methyl-2-penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin  $C_5$ - bis  $C_8$ -Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin  $\alpha$ , $\beta$ -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc.,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkenole, -Alkendirole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien etc.

Geeignete Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren sind auch Olefingemische, wobei vorzugsweise technisch zugängliche Gemische eingesetzt werden. Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine, z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Litantetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen  $\alpha$ -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen  $\alpha$ -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:

- thermisches Cracken (Steamcracken),
- katalytisches Dehydrieren und
- chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.

Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu  $\alpha$ -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch Olefine mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine. Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem

Philipps-Triolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse). Verfahren zur Herstellung geeigneter Olefine sind weiterhin die Herstellung von Neohexen durch Ethenolyse von Di-i-buten, die Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Diolefinen durch ringöffnende Ethenolyse von Cycloolefinen, die Metathesepolymerisation von Cycloolefinen zu Polyalkenen mit anschließender Ethenolyse etc. Allgemein wird bei der Ethenolyse eine hohe  $n-\alpha$ -Olefinkonzentration erhalten.

Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tributenen, Tetrabutenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem Dimersol®-Prozess von IIP, Octolprozess® von Hüls, Polygasprozess etc.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein Olefingemisch eingesetzt, das wenigstens ein leichter und wenigstens ein schwerer hydroformylierbares Olefin umfasst. Dazu zählen z. B. Olefingemische, deren Komponenten ausgewählt sind unter Olefinisomeren mit gleicher Kohlenstoffatomanzahl und Olefingemische aus Olefinen unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl, wie sie z. B. bei den zuvor genannten technischen Verfahren zur Olefinherstellung erhalten werden. Geeignet sind z. B. Gemische, die  $n$ - und  $i$ -Butene sowie Gemische, die  $n$ -Octen, isomere Methylheptene und isomere Dimethylhexene enthalten. Dazu zählen z. B. die Octenisomere aus der Butenoligomerisierung. Geeignet sind weiterhin Nonenisomere, die z. B. aus der Propenoligomerisierung erhältlich sind und Dodecenisomere, die z. B. aus der Butenisomerisierung erhältlich sind. Geeignet sind weiterhin Gemische linearer  $\alpha$ -Olefine, enthaltend z. B. 1-Decen, 1-Dodecen oder 1-Tetradecen, mit linearen internen Olefinen oder mit verzweigten Olefinen, die z. B. durch Dimerisierung kurzkettiger Olefine erhältlich sind. Bevorzugt sind vinylidenverzweigter Olefine der allgemeinen Formel  $R^1R^2C=CH_2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff und geradkettige und verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylreste stehen.

Geeignete Hydroformylierungskatalysatoren sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Übergangsmetallverbindungen und -komplexe, die sowohl mit als auch ohne Kokatalysatoren eingesetzt werden können. Bevorzugt handelt es sich bei dem Übergangsmetall um ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und insbesondere um Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Os oder Ir, speziell um Rh, Co, Ir oder Ru.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel  $H_xM_y(CO)_zL_q$  gebildet, worin M für das jeweilige Katalysatormetall, L für gegebenenfalls anwesende modifizierende Liganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindungsstärke des Liganden L, stehen. Dazu zählen z. B. Rhodiumkatalysatoren, die unter den Reaktionsbedingungen in Rhodiumcarbonyl, sogenanntes "nacktes Rhodium"  $[RhH(CO)_4]$ , und Cobaltkatalysatoren, die unter den Reaktionsbedingungen in Cobaltcarbonyl  $[HCo(CO)_4]$  überführt werden können.

Geeignete Katalysatoren oder Katalysator-Vorstufen sind in der Regel Salze oder Komplexverbindungen der zuvor genannten Übergangsmetalle. Geeignete Salze sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Arylcarbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen sind beispielsweise die Carbonylverbindungen der genannten Metalle sowie Komplexe, deren Liganden ausgewählt sind unter Aminen, Arylphosphinen, Alkylphosphinen, Arylalkylphosphinen, Olefinen, Dienen etc. und Mischungen davon. Geeignet sind auch Katalysatorsysteme, die in situ aus den obengenannten Salzen oder Verbindungen und den genannten Liganden hergestellt werden.

Besonders bevorzugte Rhodiumkatalysatoren bzw. -katalysatorvorstufen sind Rhodium(II)- und Rhodium(III)salze wie Rhodium(II)chlorid, Rhodium(III)nitrat, Rhodium(III)sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat (Rhodiumalaun), Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)carboxylat, vorzugsweise Rhodium(II)- und Rhodium(III)acetat, Rhodium(III)ethylhexanoat, Rhodium(III)oxid, Salze der Rhodium(III)säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III).

Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe der allgemeinen Formel  $RhX_mL^1L^2(L^3)_n$ , worin X für Halogenid, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, Alkyl- oder Arylcarboxylat, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonat, insbesondere Phenylsulfonat und Toluolsulfonat, Hydrid oder das Diphenyltriazin-Anion,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  unabhängig voneinander für CO, Olefine, Cycloolefine, vorzugsweise Cyclooctadien (COD), Dibenzophosphol, Benzonitril,  $PR_3$  oder  $R_2P-A-PR_2$ , m für 1 oder 3 und n für 0, 1 oder 2 stehen. Unter R (die Reste R können gleich oder verschieden sein) sind Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste zu verstehen, vorzugsweise Phenyl, p-Tolyl, m-Tolyl, p-Ethylphenyl, p-Cumyl, p-t-Butylphenyl, p-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyphenyl, vorzugsweise p-Anisyl, Xyl, Mesityl, p-Hydroxyphenyl, das gegebenenfalls auch ethoxiliert vorliegen kann, Isopropyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. A steht für 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen. Bevorzugt stehen  $L^1$ ,  $L^2$  oder  $L^3$  unabhängig voneinander für CO, COD,  $P(Phenyl)_3$ ,  $P(i-Propyl)_3$ ,  $P(Anisyl)_3$ ,  $P(OC_2H_5)_3$ ,  $P(Cyclohexyl)_3$ , Dibenzophosphol oder Benzonitril. X steht bevorzugt für Hydrid, Chlorid, Bromid, Acetat, Tosylat, Acetylacetonat oder das Diphenyltriazin-Anion, insbesondere für Hydrid, Chlorid oder Acetat.

Geeignete Rhodiumkomplexe sind beispielsweise auch  $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $RhCl(COO)(PPh_3)_2$ ,  $RhH(CO)(PPh_3)_3$  und  $RhH(PPh_3)_4$ . Für das erfindungsgemäße Verfahren können auch die Rhodiumcarbonylverbindungen wie Tetra- oder Hexarhodiumdodecacarbonyl oder Hexarhodiumhexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich ebenfalls Rutheniumsalze oder Verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(III)acetat, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie  $K_2RuO_4$  oder  $KRuO_4$  oder Komplexverbindungen der allgemeinen Formel  $RuX^1X^2L^1L^2(L^3)_n$ , worin  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  und n die oben angegebenen Bedeutungen und  $X^1$ ,  $X^2$  die für X (siehe oben) angegebenen Bedeutungen besitzen, z. B.  $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ . Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel  $PR_3$  ersetzt sind, wie  $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ , im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobalt-naphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobalt-



dodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten Verbindungen des Cobalts, Rhodiums und Rutheniums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Palladiumverbindungen sind beispielsweise Palladiumhydrid, Palladiumchlorid, Palladiumiodid, Palladiumnitrat, Palladiumcyanid, Palladiumacetat, Palladiumsulfat, Palladiumoxid,  $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ ,  $Na_2PdCl_4$ ,  $Li_2PdCl_4$  etc. Geeignete Platinverbindungen sind beispielsweise Platin(IV)-Verbindungen, wie die Salze der Hexachloroplatinsäure mit Alkalimetallen oder Ammoniumionen, Platin(IV)oxid oder Salze der Platin(IV)säure. Weiterhin eignen sich Platin(II)iodid und die daraus durch Umsetzung mit Olefinen erhaltenen Komplexe wie beispielsweise die Alkalisalze des Trichlormonoethylenplatin. Bei Verwendung von Platinkatalysatoren empfiehlt sich die Anwesenheit eines Zinn(II)salzes wie beispielsweise Zinn(II)chlorid.

Vorzugsweise werden als Katalysatoren Verbindungen bzw. Komplexe dieser Übergangsmetalle eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit stickstoff- oder phosphorhaltigen Liganden modifiziert sein können.

Geeignete Hydroformylierungskatalysatoren werden z.B. in Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), S. 17-85, beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Geeignete Hydroformylierungskatalysatoren sind weiterhin die in der DE-A-196 21 967 beschriebenen Katalysatoren, die als Liganden offenkettige oder cyclische Phosphorverbindungen, vorzugsweise cyclische Phosphaalkene und Phosphaaromaten, wie Phosphaben-  
zol, aufweisen. Auf dieses Dokument wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

Vorzugsweise wird als Kokatalysator wenigstens ein ein-, zwei- oder mehrzähliger Ligand eingesetzt. Bevorzugt sind Liganden, die wenigstens ein dreiwertiges Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems, vorzugsweise Stickstoff oder Phosphor, enthalten. Dazu zählen die üblichen, dem Fachmann bekannten ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphit-, Phosphonit-, Phosphinit- und Phosphinliganden, wie sie z. B. in Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), S. 17-85, und in WO-A 95/30680 (Phosphine) und US-A-5,312,996 (Phosphite) beschrieben sind.

Dazu zählen weiterhin Katalysatoren, bei denen wenigstens ein ein- oder mehrzähliges, aliphatisches oder aromatisches Amin oder ein Polyamin als Kokatalysator eingesetzt wird. Diese Amine oder Polyamine können gewünschtenfalls mit höheren Carbonsäuren derivatisiert, alkoxyliert, alkyliert oder in anderer Weise modifiziert sein. Bevorzugt werden die in der deutschen Patentanmeldung P 198 01 437.2 beschriebenen Polyethylenimine eingesetzt, bei denen zumindest ein Teil der Iminstickstoffe durch Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und/oder Alkylcarbonylreste mit bis zu 30 C-Atomen oder Hydroxy(poly)oxyalkylenreste mit bis zu 500 Alkylenoxideinheiten substituiert sind.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Komplexverbindung als Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, aus der bei der destillativen Auftrennung des Hydroformylierungsaustrages in der Trennstufe im Wesentlichen kein Ligand in die Destillatphase übergeht, d. h. der Dampfdruck der Liganden ist im Allgemeinen wesentlich geringer als der Dampfdruck der Hydroformylierungsprodukte.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gewünschtenfalls mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kann bevorzugt ein Teil der bei der Hydroformylierungsreaktion gebildeten Aldehyde sowie deren höhersiedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation, eingesetzt werden. Gewünschtenfalls kann auch ein auf das jeweils eingesetzte Katalysator/Kokatalysator-System abgestimmtes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch eingesetzt werden. So können z. B. bei ausreichend hydrophilisierten Liganden Wasser und Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol etc. eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind weiterhin Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Benzol, Toluol, Xylol etc.

Vorteilhafterweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren allgemein die Hydroformylierung von Olefinen und Olefingemischen mit einer möglichst effektiven Nutzung des in einer Reaktionskaskade zur Verfügung stehenden Reaktionsraumes. Durch die erfindungsgemäß eingesetzte Reaktionsführung in "inverser Kaskade" ist es möglich, sowohl leichter als schwerer zu hydroformylierende Olefine und insbesondere Gemische, die beides Spezies aufweisen, der Hydroformylierung zu unterziehen. Dabei ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Einspeisung der zu hydroformylierenden Olefine in die zweite Reaktionsstufe einer Kaskade und die daran anschließende Trennstufe mit einer Rückführung nur der nichthydroformylierten Olefine in die erste Stufe der Kaskade möglich, die Verweilzeit und die thermische Belastung der gebildeten Hydroformylierungsprodukte, d. h. der gebildeten Aldehyde und/oder Alkohole, möglichst gering zu halten. Somit gelingt es im Allgemeinen, die Bildung unerwünschter, hochsiedender Nebenprodukte bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zu minimieren.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

Verglichen werden zwei zweistufige Reaktorkaskaden mit Rückführung des Katalysators und des nichtumgesetzten Olefins.

Der Zulaufstrom an Frischolefin betrug in beiden Fällen 700 g/h.

Im nicht erfindungsgemäßen Vergleichsfall I wurde das Frischolefin in den ersten Reaktor eingeleitet und dort mit einem ca. 10 mol-%igen Überschuss an Synthesegas ( $CO/H_2$  1 : 1) umgesetzt. Der Austrag aus Reaktor 1 wurde anschließend ohne weitere Aufarbeitung direkt in den zweiten Reaktor der Kaskade geleitet und hier bei einem ebenfalls ca. 10 mol-%igen Überschuss an Synthesegas einer zweiten Hydroformylierung unterzogen. Der Reaktionsaustrag aus dem zweiten Reaktor wurde nach Abtrennung des Synthesegases destillativ in eine den Katalysator, eine das Hydroformylierungsprodukt und eine das nichtumgesetzte Olefin enthaltende Fraktion aufgetrennt. Die den Katalysator und die das nichtumgesetzte Olefin enthaltenden Fraktionen werden in den ersten Reaktor zurückgeführt. Vom Olefinrückführstrom werden jeweils 10 Gew.-% entnommen, um inerte Komponenten (Paraffine) aus dem Kreislauf zu entfernen.

Im erfindungsgemäßen Fall II erfolgt die Einspeisung des Olefins in den zweiten Reaktor der Kaskade.

In beiden Fällen I und II sind die Zusammensetzungen des Frischolefins sowie die Katalysatormengen, der Katalysa-



ionmassenstrom und die Rhodiumkonzentration des Katalysatorstroms gleich.

Zur Hydroformylierung wurde ein kontinuierlich betriebenes Reaktionssystem aus zwei Rührreaktoren (Flüssigvolumen je 1,15 l) eingesetzt. Beide Reaktoren wurden bei 150°C und einem Synthesegasdruck (CO/H<sub>2</sub> 1 : 1) von 280 bar betrieben. Als Olefin wurde ein Gemisch aus Octenisomeren (6 Gew.-% n-Octen, 57 Gew.-% isomere Methylheptene, 37 Gew.-% isomere Dimethylhexene) und als Katalysator eine von einem C<sub>7</sub>-Aldehyd abgeleitete Hochsiederlösung mit einem Rhodiumgehalt von 350 mg/kg und einem Gehalt an gelöstem modifiziertem Polyethylenimin (ursprüngliches gewichtsmittleres Molekulargewicht ca. 25000 g/mol gefunden, Umsetzung von ca. 60% der enthaltenen Aminogruppen mit Laurinsäure, Stickstoffgehalt 9,3 Gew.-%) eingesetzt. Der Polyethylenimingeht wurde analytisch über den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt.

Der Reaktionsauszug aus dem zweiten Reaktor wurde nach Entspannung in einer Trennstufe, bestehend aus einem Wischblattverdampfer und einer Kolonne, aufgetrennt. Dabei wurde als Rückstand des Wischblattverdampfers eine flüssige katalysatorhaltige Fraktion aus Rhodiumkatalysator und Polyethyleniminkatalysator, gelöst in hochsiedenden Reaktionsnebenprodukten und mit einem geringen Restgehalt an nichtabgetrennten Aldehyden und Alkoholen, isoliert. Das Kopfprodukt des Wischblattverdampfers wurde anschließend in einer Kolonne in eine produktthaltige Aldehyd- und Alkoholfraktion und eine nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion aufgetrennt. Die katalysatorhaltige Fraktion (Stickstoffgehalt ca. 0,9 g/100 g, Rhodiumkonzentration ca. 350 mg/kg) und die olefinhaltige Fraktion wurden in den ersten Reaktor der Kaskade eingespeist. Der Katalysatorstrom betrug 50 g/h.

### Ergebnisse

Definiert man das Verhältnis der in einem Reaktor umgesetzten Menge an Olefinen zu der in den jeweiligen Reaktor eingetragenen Olefinmenge als Umsatz, so ergeben sich im Vergleichsfall I folgende Werte:

Komponente	Reaktor 1	Reaktor 2
n-Octene und Methylheptene	Umsatz 91,4 %	Umsatz 91,4 %
Dimethylhexene	Umsatz 22,0 %	Umsatz 22,0 %

Im erfindungsgemäßen Fall II ergeben sich folgende Werte:

Komponente	Reaktor 1	Reaktor 2
n-Octene und Methylheptene	Umsatz 99,4 %	Umsatz 93,5 %
Dimethylhexene	Umsatz 80,9 %	Umsatz 27,6 %

Der Rücklaufstrom an nichtumgesetztes Olefin betrug im Vergleichsfall I 413,4 g/h und im erfindungsgemäßen Fall II 250,1 g/h. Dies belegt, dass im erfindungsgemäßen Fall in beiden Reaktoren ein höherer Umsatz pro Durchgang der schwerer zu hydroformylierenden Dimethylhexene erzielt wird als im Vergleichsfall. Weiterhin ist im erfindungsgemäßen Fall die Menge an Olefin, die zurückgeführt werden muss, vorteilhafterweise geringer.

### Patentansprüche

- Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators in einem Reaktionssystem, das zwei Reaktionsstufen R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass man
  - in die Reaktionsstufe R<sub>2</sub> einen olefinhaltigen Zulauf, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und den Austrag aus der Stufe R<sub>1</sub> einspeist und teilweise katalytisch umsetzt,
  - den Austrag aus der Reaktionsstufe R<sub>2</sub> in einer Trennstufe in eine katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1, eine produktthaltige Fraktion F2 und eine nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion F3 auftrennt,
  - in die Reaktionsstufe R<sub>1</sub> teilweise oder vollständig die Fraktion F3 und gegebenenfalls teilweise oder vollständig die Fraktion F1 sowie Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff einspeist und katalytisch umsetzt,
  - den Austrag aus der Reaktionsstufe R<sub>1</sub> in die Reaktionsstufe R<sub>2</sub> einspeist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der auf die Olefinmenge des olefinhaltigen Zulaufs bezogene Umsatz in der Reaktionsstufe R<sub>2</sub> mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, beträgt.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die produktthaltige Fraktion F2 höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1 Gew.-% nichtumgesetztes Olefin enthält.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinhaltige Fraktion F3 höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-% Hydroformylierungsprodukte enthält.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in die Reaktionsstufe R<sub>1</sub> 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 99 Gew.-% der katalysatorhaltigen Fraktion F1 einspeist.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fraktion F1 teilweise in die Reaktionsstufe R<sub>2</sub> einspeist.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsmengenverhältnis von der in die Reaktionsstufe R<sub>1</sub> eingespeisten Fraktion F3 zu der eingespeisten Fraktion F1 in einem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 5, liegt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Masse des Hydroformylierungskatalysators pro Masse Reaktorfüllung von Reaktionsstufe  $R_2$  zu Reaktionsstufe  $R_1$  in einem Bereich von 1 : 1 bis 1 : 10 liegt.

5 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit in der Reaktionsstufe  $R_1$  das 1- bis 10-fache, bevorzugt das 1- bis 5-fache, der Verweilzeit in der Reaktionsstufe  $R_2$  beträgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefin ein Olefingemisch eingesetzt wird, das wenigstens ein leichter und wenigstens ein schwerer hydroformylierbares Olefin umfasst.

10 Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

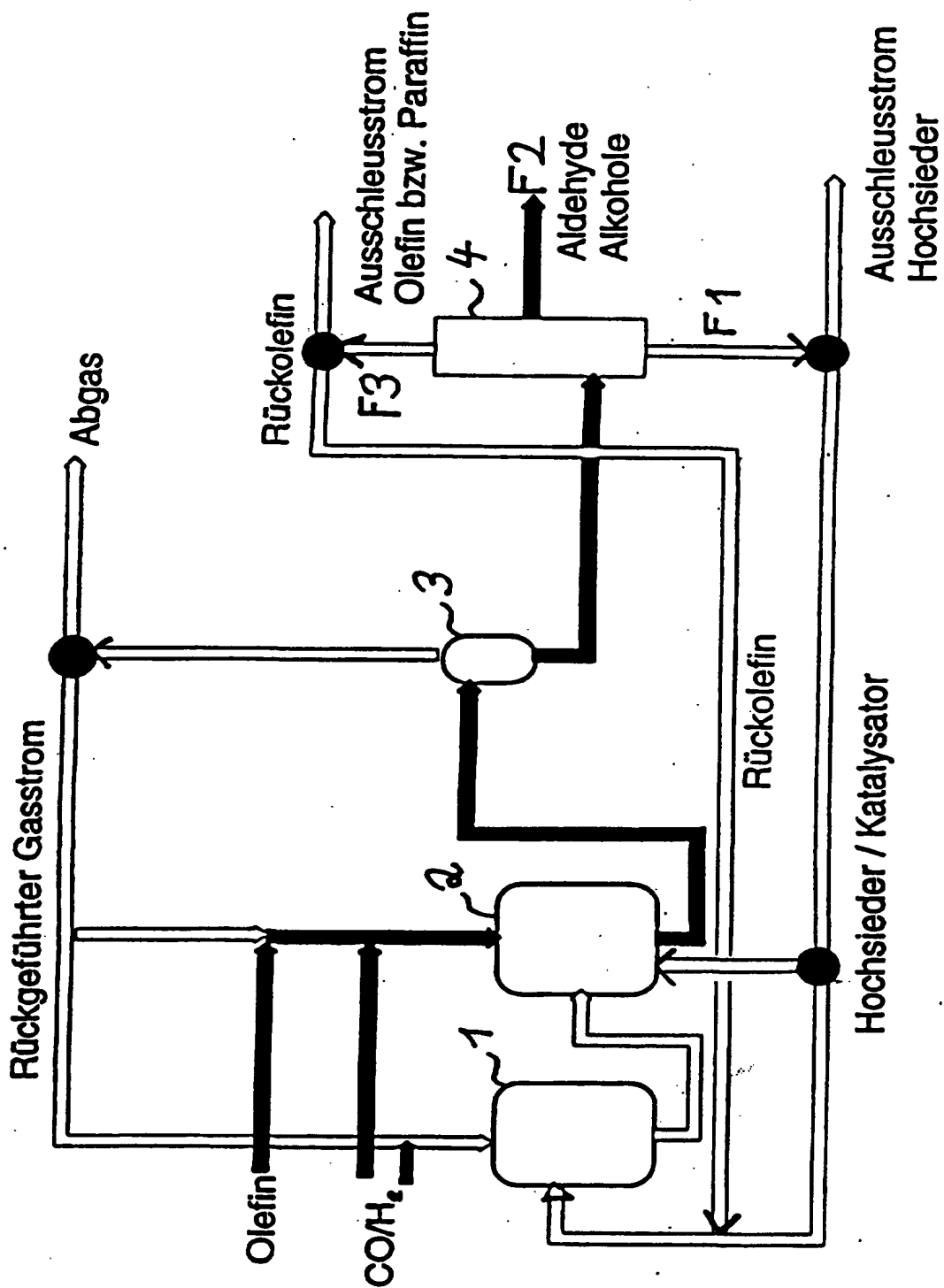


Fig. 1